

*К. ДОСУМОВ, З.Т. ЖЕКСЕНБАЕВА, З.Р. ИСМАГИЛОВ¹, В.А. САЗОНОВ¹,
А.Ф. САВИНКОВ², М.Б. ОРЫНБАЕВ², Ш. А. ГИЛЬМУНДИНОВ*

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СЖИГАНИЯ МЕТАНА ДЛЯ ОБОГРЕВА ТЕПЛИЦ, УГЛЕКИСЛОТНОЙ ПОДКОРМКИ РАСТЕНИЙ

Представлены результаты разработки полиоксидных термоустойчивых (до 1473 К) высокоэффективных Ni-Cu-Cr и Mn-содержащих катализаторов глубокого окисления метана и пропан-бутана в газозооушной смеси. Создан опытный образец каталитического теплогенератора для экологически чистого сжигания метана и пропан-бутановой смеси. Проведены опытные испытания каталитического теплогенератора для отопления теплиц и осуществлена углекислотная подкормка растений продуктами сгорания пропан-бутановой смеси.

Каталитическое сжигание метана нефтяных и угольных месторождений без образования оксидов азота является одним из перспективных способов утилизации природного метана и других алканов в целях получения тепла, углекислого газа и продуктов для органического синтеза (CO, H₂). Расчеты себестоимости в гигакалориях тепла, получаемого при глубоком сжигании метана в опытно-промыш-

ленной установке [1], показали, что при концентрации CH₄ 0,6–0,85% она составляет 15–18 руб., что ниже себестоимости тепла угольной котельной.

Перспективным способом утилизации шахтного, вентиляционного и сжигаемого в факелах метана является метод каталитического окисления CH₄ до CO₂ для получения тепла. Использование каталитических процессов сжигания топлива с этой це-

лю было известно в бывшем СССР из работ Равича и получило практическое воплощение в виде грелок (работы ИХФ АН СССР), различных локальных обогревающих устройств (ИГ АН Украины), в установках двухстадийного сжигания топлива, в каталитических генераторах тепла с подвижным слоем гранулированного катализатора, а также в режиме реверс-подачи реакционной смеси (ИК СО РАН).

Для разработки катализаторов сжигания метана в теплогенераторах использованы новые подходы к синтезу термически устойчивых многокомпонентных оксидных катализаторов. В состав традиционных нанесенных оксидных катализаторов на основе 3d металлов (Ni, Cu, Cr, Mn) вводили в определенном соотношении добавки РЗЭ и ЩЗЭ в целях образования на поверхности перовскитоподобных структур и шпинелей [2].

Активность катализаторов устанавливалась в процессе окисления 0,5% CH_4 в воздухе в проточной установке при объемной скорости $10 \cdot 10^3 \text{ч}^{-1}$ при 573–973 К. Анализ CH_4 и образующегося CO_2 проводился хроматографически, с использованием катарометра на хроматографе ЛХМ-72. Для определения химического и фазового состава катализаторов, морфологии, размера частиц, величины поверхности, адсорбции кислорода и его реакционной способности использовались следующие методы: рентгенофазовый анализ (РФА), электронная микроскопия (ЭМ) с применением микродифракции, БЭТ, электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО), температурно-программированная десорбция кислорода (ТПД), температурно-программированное восстановление H_2 (ТПВ) и окисление O_2 (ТПО) катализаторов [3–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление метана и пропан-бутана на $\text{MnPЗЭЩЗЭ}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах на гранулах. В процессе сравнительного исследования оксидных катализаторов для сжигания метана до CO_2 было показано, что наиболее термически устойчивым до 1473 К является Mn-катализатор (с добавками Ba, Sr, La, Ce, нанесенный на гранулы θ -оксида алюминия, стабилизированного церием), который обеспечивает 95–100% окисление CH_4 при 973 К и объемной скорости $10 \cdot 10^3 \text{ч}^{-1}$. Физико-химические исследования структуры катализатора и его адсорбционных свойств по кислороду с примени-

ем методов БЭТ, РФА, ЭМ, ТПД, ТПВ, ЭСДО, ТПО позволили выяснить причины термической устойчивости контакта и особенности активации на нем кислорода. Определено, что в процессе глубокого окисления CH_4 участвуют три типа Mn-соединений: Mn_2O_3 , Mn-перовскит с РЗЭ и $\text{MnLaAl}_{11}\text{O}_{19}$ -гексаалюминат, образующиеся при высокой температуре и особенно при промотировании катализатора платиной.

Исследования окисления 0,5% смеси пропан-бутана (C_3H_8 -87%, C_4H_{10} -13%) проводились при варьировании температуры, концентрации углеводородов и кислорода при $10 \cdot 10^3 \text{ч}^{-1}$ в воздухе на $\text{MnPЗЭЩЗЭ}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при промотировании катализатора платиной до и после прогрева 25 ч на воздухе при 1373 К. Смесь пропан-бутана начинает окисляться при 573 К (степень окисления $\alpha = 25\text{--}30\%$) и полностью ($\alpha = 98\text{--}100\%$) превращается в CO_2 при 773–873 К. Добавки платины к Mn-катализатору при прогреве 1373 К не оказывают существенно влияния на его активность.

Сравнение данных об активности Mn-катализатора на гранулах $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при окислении CH_4 и смеси углеводородов (табл. 1) указывает на более легкое окисление пропан-бутана по сравнению с метаном: наблюдается снижение температур начала окисления $\alpha = 20\text{--}30\%$ на 160–180 К и при $\alpha = 90\%$ на 270–300 К.

Таблица 1. Окисление 0,5% смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ и 0,5% CH_4 в воздухе на 7,5% Mn-катализаторе на гранулах $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Катализатор	Т окисления, К			
	Пропан-бутан		Метан	
$\text{MnPЗЭЩЗЭ}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha=20\text{--}30\%$ <573	$\alpha=90\%$ 673	$\alpha=20\text{--}30\%$ 733	$\alpha=90\%$ 943
$\text{MnPЗЭЩЗЭ}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt} (0,1\%)$	573	673	753	973

По мере увеличения температуры процесса от 573 до 673 К резко возрастает степень окисления пропан-бутановой смеси. При 673–873 К достигается 90–98%-ное превращение. Изменение объемной концентрации смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ от 0,5 до 2,0% практически не влияет на степень превращения углеводородов при 673–873 К (рис. 1).

Изменение содержания кислорода в смеси более значительно влияет на окисление 0,5% ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$). Степень окисления смеси углеводородов низка при 2–5% O_2 ($\alpha = 17\text{--}45\%$) и резко воз-

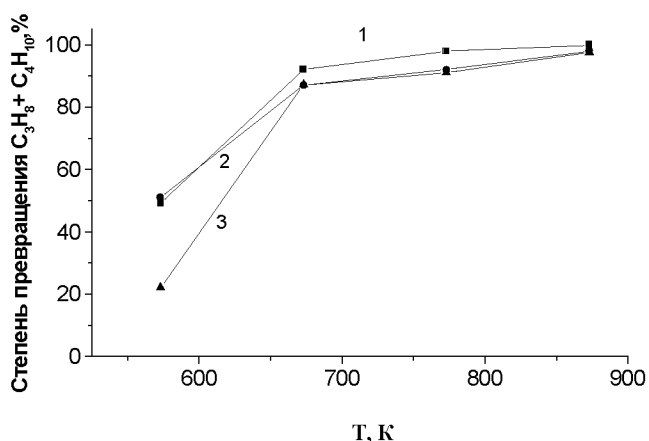


Рис. 1. Влияние температуры на окисление смеси $C_3H_8 + C_4H_{10}$ в воздухе на $7,5\%MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ при различных объемных концентрациях углеводородов (об. %): 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0

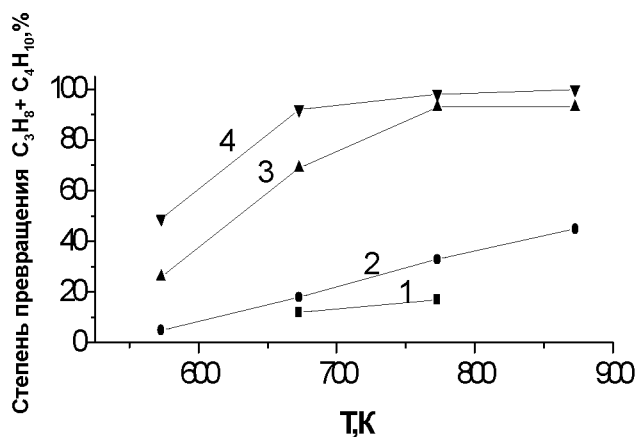


Рис. 2. Влияние температуры на степень окисления $0,5\%(C_3H_8 + C_4H_{10})$ на $7\%MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ при различных объемных концентрациях кислорода (об. %): 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 20,0

растет при 10–12% O_2 , когда в газовой фазе имеется большой избыток кислорода. Из полученных данных следует, что для достижения полного окисления 1–2% пропан-бутановой смеси требуется при 10–12% кислорода в смеси при 773–873 К (рис. 2).

Таблица 3. 97–100%-ное окисление CH_4 и смеси пропан-бутана в воздухе при $W=10 \cdot 10^3 \text{ч}^{-1}$ на $MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ в виде гранул и после нанесения его на блок из $\alpha-Al_2O_3$

Содержание оксидов в катализаторе $MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$	Концентрация, %		Температура, К
	CH_4	$C_3H_8 + C_4H_{10}$	
	Гранулированный Mn-катализатор		
7,5	0,5-2,0	-	943-973
7,5	-	0,5-2,0	773-873
	Mn-катализатор на блоке $\alpha-Al_2O_3$		
7,5	-	0,5	823-873
15,0	-	0,5-3,0	773
20%	-	0,5-1,0	773

Окисление метана и пропан-бутана на $MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ на пористых блоках из $\alpha-Al_2O_3$. В табл. 2 представлены данные об окислении метана в воздухе при $W=10 \cdot 10^3 \text{ч}^{-1}$ при различных температурах на 7–20% Mn-содержащих катализаторах на блоке из $\alpha-Al_2O_3$.

Таблица 2. Окисление 1% CH_4 в воздухе на $MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ на блоках из $\alpha-Al_2O_3$ при $W=10 \cdot 10^3 \text{ч}^{-1}$

Концентрация $MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/$ $\theta-Al_2O_3, \%$	Степень окисления CH_4 при температурах, К				
	573	623	673	773	873
7,0	0	43	90	93	100
15,0	10	54	94	97	100
20,0	15	54	95	98	97

Из представленных данных видно, что степень окисления метана в воздухе на всех катализаторах возрастает при концентрации 1% CH_4 и температуре от 623 до 873 К. При 773–873 К при концентрации CH_4 1,0% наносимого $MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ (от 7 до 20%) на блок катализатора степень окисления метана возрастает до 93–100%. Данные результаты близки к полученным при окислении CH_4 на гранулированных $MnPЗЭЦЗЭ/2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ катализаторах (см. рис. 1).

Представляет интерес сравнить результаты глубокого окисления CH_4 и смеси пропан-бутана на Mn-катализаторе на гранулах $2\%Ce/\theta-Al_2O_3$ и после нанесения его на блок из $\alpha-Al_2O_3$ (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что 7,5% Mn-катализаторы на гранулах обеспечивают 97–100%-ное окисление CH_4 (0,5–2,0%) при $T=943\text{--}973$ К, а после нанесения на блок $\alpha-Al_2O_3$ – при 773–873 К, что ниже на 100–130 К, несмотря на уменьшение общей концентрации катализатора (см. табл. 2).

Увеличение концентрации суммы оксидов в блочном катализаторе до 15–20% способствует снижению температуры 97–100%-ного окисления

0,5–3% смеси углеводородов до 773 К. Окисление углеводородов обеспечивается при более низкой температуре (на 100 К), чем на гранулах, при уменьшении расхода катализатора в ~ 6 раз. Происходит это за счет большего развития поверхности катализатора в виде пленки на блоке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, чем при полной пропитке гранул в нанесенном катализаторе на $(\theta+\alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$. При насаивании на пористые блоки 20%-ного Mn-катализатора содержание активных компонентов в готовом катализаторе уменьшается до 3,2–4,4%, т.е. снижается в 4–6 раз по сравнению с дисперсным 20%-ным $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{MnO}_3$, 2%Ce/ $(\theta+\alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$ в результате большего развития поверхности в каналах блока.

Были испытаны Mn-содержащие катализаторы, нанесенные на металлические блочные носители в процессе сжигания пропан-бутановой смеси.

Блочный катализатор на металлическом носителе был изготовлен из жаростойкой стали типа «фехраль» толщиной 40 мкм. Плотность продольных каналов составляет 45 ячеек на 1 см². Открытое сечение носителя 90%±2, высота гофры 1,7±0,2 мм. На поверхность металлического каркаса наносится вторичный носитель на основе оксида алюминия с термостабилизирующими добавками толщиной 10 мкм на каждую сторону фольги. Активная фаза наносится из водно-солевых растворов путем пропитки блоков с последующей сушкой и прокалкой. Масса активной фазы из оксидов металлов, нанесенная на блочный металлический носитель, составляет ~ 5 вес. %.

Исследование показало, что оптимальными условиями эксплуатации Mn-содержащего оксидного катализатора на металлическом носителе являются: температура –623 К, объемная скорость – 10000ч⁻¹ и концентрация пропан-бутановой смеси в воздухе – 2%. В этих условиях катализатор переходит в автотермический режим работы и температура газовой смеси на выходе из реактора достигает 873–923 К. При увеличении концентрации углеводородов до 3% процесс можно вести в автоматическом режиме при объемной скорости 5000 ч⁻¹.

Указанные оптимальные условия эксплуатации каталитического теплогенератора были рекомендованы для беспламенного сжигания смеси пропан-бутана, используемого для отопления теплицы площадью 100–120 м².

Опытный теплогенератор предназначен для испытаний образцов блочных (или гранулированных) катализаторов диаметром 68 мм и длиной 150 мм в процессе каталитического сжигания природного

газа–метана или пропан-бутана. Он представляет собой цилиндрическую трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 70 мм. В передней части установлены штуцеры для подачи воздуха, природного газа и смеси, а также смеситель. Далее по ходу газового потока установлена камера сгорания, в которую помещается катализатор. Камера сгорания снабжена штуцерами для отбора газовых проб на анализ и для измерения температур на входе и на выходе из катализатора. Для разогрева катализатора до температуры зажигания камера сгорания снабжена наружным электронагревателем в виде обмотки из нихромовой проволоки с огнеупорной электроизоляционной обмазкой, которая покрыта теплоизоляционным слоем из асбестового шнура.

Расчетная мощность реактора – 25 кВт.

Расход газа – до 2,4 м³/ч.

Расход воздуха – до 25 м³/ч.

Испытания теплогенератора для осуществления подкормки растений углекислотой проводили в опытном отсеке теплицы с использованием растений следующих культур: огурцы, томаты, фасоль, редька, редис, морковь, салат, укроп, ячмень. Контролем служили растения, выращиваемые в изолированном отсеке теплицы, отапливаемом электрообогревателями. В опытном и контрольном отсеках теплицы выполняли наблюдения за температурой и содержанием углекислоты в атмосфере. Контроль состава воздуха в отсеках теплицы проводили ежедневно утром (в 8 ч), когда содержание CO₂ становится высоким из-за выделения его растениями в течение ночи, и днем (в 16 ч), когда в результате фотосинтеза растений содержание его снижается.

Результаты наблюдений за содержанием CO₂ представлены на рис. 3, а,б. Графики свидетельствуют о ежедневном повышенном содержании углекислого газа в атмосфере опытного отсека теплицы по сравнению с атмосферой контрольного отсека.

Полученные данные показывают, что повышенное содержание углекислого газа в атмосфере теплицы благотворно сказалось на выращиваемых растениях. Растения интенсивнее накапливали массу, и, несмотря на относительно короткий период испытаний (61 сут), получены существенные различия с контролем. Сырая масса надземной части растений, полученная в опытном отсеке, превышала контроль на 5,7–24,5%, а сухая – на 7,1–35,8%. Испытанные культуры по-разному реагировали на углекислотную подкормку. Наибольший прирост сухой массы получен у огурцов и редиса (на 30,8–35,8%), а наименьший – у ячменя.

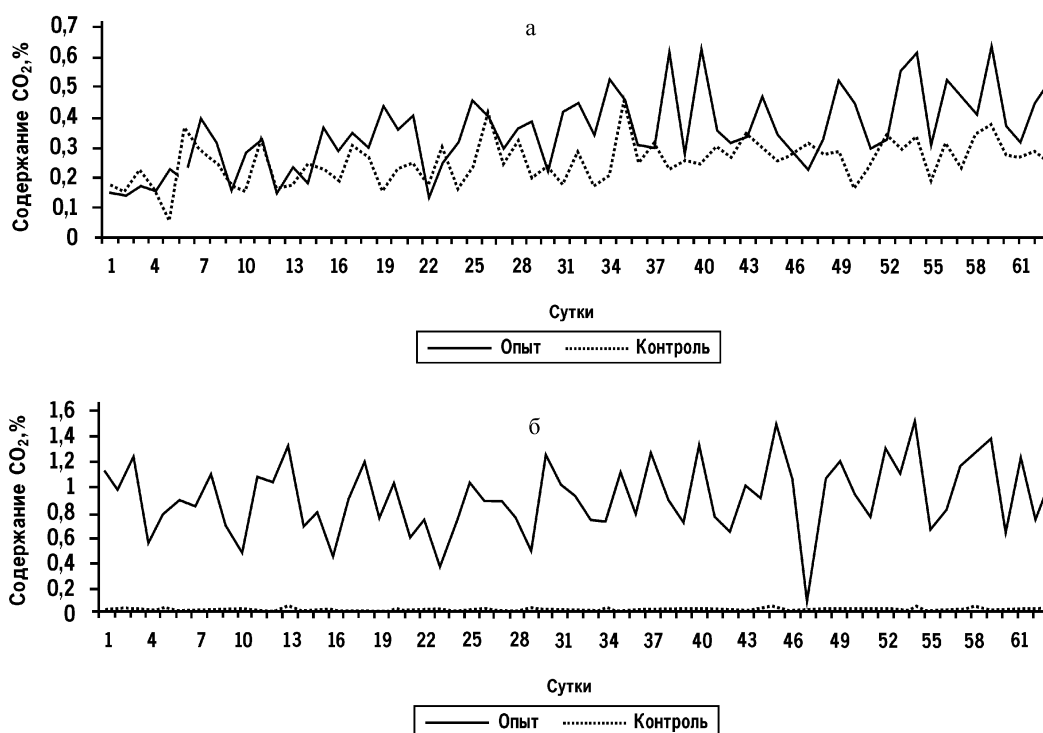


Рис. 3. Влияние работы теплогенератора на содержание CO_2 в атмосфере теплицы утром (а) и днем (б)

В опытном отсеке теплицы были полновесными и продуктивные части растений. При этом наиболее отзывчивыми на углекислотную подкормку оказались растения, образующие корнеплоды, – редька, морковь и редис; превышение массы корнеплодов у них достигло 30,7–35,6%. У культур, образующих плоды, большая реакция на CO_2 по образованию сухой массы плодов отмечена у огурцов, затем томатов, меньше всего реагировал ячмень, у него прибавка урожая отсутствовала.

Таким образом, каталитический теплогенератор можно использовать в теплицах для обеспечения теплом и углекислым газом одновременно. Использование теплогенератора приводит к обогащению атмосферы в теплицах углекислым газом и способствует повышению продуктивности растений защищенного грунта.

Авторы выражают благодарность Международному научно-техническому центру за финансовую поддержку работы (проект № К-270).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гогин Л.Л. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1996. 16 с.
2. Соколова Л.А., Космамбетова Г.Р., Попова Н.М. // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука КазССР, 1989. С. 199–208.
3. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., Жексенбаева З.Т. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2000. №6. С. 23–28.

4. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., Соколова Л.А., Досумов К., Жексенбаева З.Т. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 44–49.

5. Космамбетова Г.Р., Попова Н.М., Марченко Е.А., Досумов К., Жексенбаева З.Т. // Труды международного симпозиума «Горение и плазмохимия». Алматы, 2001. С. 217–219.

6. Комашко Л.В., Попова Н.М., Досумов К., Жексенбаева З.Т. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2002. №6. С. 68–72.

7. Григорьева В.П., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Салахова Р.Х., Досумов К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2002. №5. С. 63–69.

8. Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Досумов К., Сасс А.С., Салахова Р.Х. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №5. С. 50–59.

Резюме

Метанды және пропан-бутанның ауадағы қоспасын толықтыратын полиоксидті термиялық тұрақты Ni-Cu-Cr және Mn-құрамды катализаторларын жасау нәтижелері келтірілген. Метан және пропан-бутан қоспасын экологиялық таза жағу үшін каталикалық жылу генераторының тәжірибелік үлгісі жасалынды. Пропан-бутан қоспасының жану өнімдерімен өсімдіктерді көмірқышқыл газымен коректендіру жүзеге асырылды және каталикалық жылу генераторында тәжірибелік сынақтар жүргізілді.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК, г.Алматы

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск

² Научно-исследовательский сельскохозяйственный институт МОН РК, Жамбылская обл., пос.Гвардейский

Поступила 23.01.2006 г.